

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

1/5/1

1/5/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009506996

WPI Acc No: 93-200532/199325

XRAM Acc No: C93-089130

Water-soluble terpolymer insol in saline soln. for bandage, disposable napkin etc. - contg. polyacrylic acid, shorter chain alkyl poly(meth)acrylate and longer-chain alkyl poly(meth)acrylate units

Patent Assignee: LION CORP (LJOY)

Inventor: KOMATSU M; TOKI I

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 5125123	A	19930521	JP 91291704	A	19911107	C08F-220/06	199325 B
US 5312883	A	19940517	US 92971572	A	19921105	C08F-020/10	199419

Priority Applications (No Type Date): JP 91291704 A 19911107

Patent Details:

Patent	Kind	Ln	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
JP 5125123	A		5				
US 5312883	A		5				

Abstract (Basic): JP 5125123 A

Copolymers comprises 30-75 wt.% of (A) acrylic acid (AA), 5-30 wt.% of (B) at least one vinyl monomer of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}_1$ (I) and 20-40 wt.% of (C) at least one vinyl monomer of formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)\text{COOR}_3$ (II). The copolymers have an AA part-neutralisation rate of below 50 mole

. In formulae, R, R₂ = H or CH₃; R₁ = 8-12C alkyl; R₃ = 2-4C alkyl.

(B) are e.g. 2-ethylhexyl (EH) esters and lauryl esters. (C) are ethyl, isopropyl or n-butyl ester of (meth)acrylic acid. Alkalis for neutralisation of (A) are pref. NaOH, KOH or/and ethanol-amines. The polymers have a wt. average mol. wt. (M_w) of 10,000-1,500,000 (50,000-800,000).

USE/ADVANTAGE - The polymers are used for the mfr. of paper diaper, bandage for surgical use, wet tissue paper. They are soluble in city water and insol. in water contg. at least 0.5% of neutral inorganic salts. Unwoven cloth and paper contg. the polymers as binders, when coming into contact with body fluid, show sufficient strength and disperse in water of flush toilets.

In an example, 55 g of AA, 15 g of EH acrylate, 30 g of butyl acrylate, 106 g of acetone and 38 g of distilled water were dissolved homogeneously. N₂ was introduced into the flask with stirring. 20 mins. later, an initiator soln. of 0.88 g of 2,2'-azobis- (2-amidinopropane) dihydrochloride in 5 g of distilled water was added to the flask. The monomers were polymerised at 70 deg.C for 6 hrs. and cooled to room temp. The polymer formed was neutralised with 7.65 g of 48 wt.% aq. soln. of sodium hydroxide and 380 g of distilled water (neutralisation rate 12 mole %, M_w 300,000).

Dwg.0/0

Title Terms: WATER; SOLUBLE; TERPOLYMER; INSOLUBLE; SALINE; SOLUTION; BANDAGE; DISPOSABLE; NAPKIN; CONTAIN; POLYACRYLIC; ACID; SHORT; CHAIN; ALKYL; METHO; POLYACRYLATE; LONG; CHAIN; ALKYL; METHO; POLYACRYLATE; UNIT

Index Terms/Additional Words: WATER; SOLUBLE

Derwent Class: A14; A96; D22; F04; F09

International Patent Class (Main): C08F-020/10; C08F-220/06

International Patent Class (Additional): C08L-033/02

File Segment: CPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-125123

(43) 公開日 平成5年(1993)5月21日

(5) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 8 F 220/06	M L R	7242-4 J		
C 0 8 L 33/02	L H R	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-291704

(22) 出願日 平成3年(1991)11月7日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 小松 正典

東京都墨田区本所1-3-7 ライオン株式会社内

(72) 発明者 土岐 育子

東京都墨田区本所1-3-7 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外8名)

(54) 【発明の名称】 塩感性ポリマー

(57) 【要約】

【構成】 アクリル酸30～75重量%、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸アルキルエステル5～30重量%と、アルキル基の炭素数が2～4の(メタ)アクリル酸アルキルエステル20～40重量%から成る共重合体であり、且つ当該アクリル酸部分の中和率が50モル%以下であることを特徴とする水溶性で塩感性のポリマー。

【効果】 通常の水道水には溶解するが、一価のイオンより成る中性の無機塩(例、NaCl、KCl、KBr など)を0.5重量%以上含む水に対しては溶解しないので、不織布や紙等のバインダーとして使用した場合に体積膨潤時の強度と液の浸透性の両方を満足する。

(2)

特開平5-125123

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アクリル酸30～75重量%と、

(B) 一般式〔1〕：



(式中、Rは水素又はメチル基、R¹は炭素数が8～12のアルキル基)で表される一種以上のビニルモノマー5～30重量%と、

(C) 一般式〔2〕：



(式中、R²は水素又はメチル基、R²は炭素数が2～4のアルキル基)で表される一種以上のビニルモノマー20～40重量%から成る共重合体であり、且つ当該アクリル酸部分の中和率が50モル%以下であることを特徴とする水溶性で塩感応性のポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水中の塩濃度の微小な違いによって、溶解挙動が変化するポリマーに関するものである。詳しくは、通常の水道水には溶解するが、1価のイオンより成る中性の無機塩例えば、NaCl、KCl、NaBrなどを0.5重量%以上含む水に対しては不溶性となる塩感応性ポリマーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】水溶性ポリマーの水溶液に、電解質である無機塩を添加していくと、塩析によりポリマーが析出してくることが知られている。一方、人間の尿などの体液には約0.5重量%以上の塩が含まれていることが知られている。従って、水道水には可溶であるが、0.5重量%の塩を含む水溶液には不溶性となるポリマーをバインダーとして用いた不織布、紙等は体液との接触時は十分な強度を示し、水洗トイレ中では容易に分散するものになると予想され、様々な水洗性製品への応用可能性から塩感応性ポリマーの検討が行われている。

【0003】このような塩感応性ポリマーのうち、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩等のアニオン性ポリマーの電解質水溶液に対する溶解性の変化は鈍く、例えば食塩水の場合、その濃度が4～5重量%以上にならないと不溶化しない。一方、特開昭50-52371号公報には、アルカリセルロースエーテルサルフェートが開示されているが、水道水と0.5重量%食塩水における溶解性の違いが不明確であり、またアルカリセルロースエーテルサルフェートは、エチルセルロース等のセルロース誘導体を更に硫酸化して製造するものであり、素材としての高分子の価格は比較的高価なものになってしまう。

【0004】このような問題を解決する塩感応性ポリマーとして、水道水には溶解するが0.5重量%以上の食塩水には溶解しない高分子として特開昭63-139906号公報に(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体の部分中和物が開示され、更にこのポリマーの

べた付きを改善した、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸のアリールもしくはシクロアルキルエステルとの共重合体の部分中和物、(メタ)アクリル酸とスチレン誘導体との共重合体の部分中和物が特開平3-174417号公報に開示されている。しかしながらこれらのポリマーを実際にバインダーとして用いて製造した不織布や紙等は、実用上要求される体液潤滑時の強度と液の浸透性の両方を満足するものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、通常の水道水には溶解するが、一価のイオンより成る中性の無機塩(例、NaCl、KCl、KBrなど)を0.5重量%以上含む水に対しては溶解しないポリマーであって、不織布や紙等のバインダーとして使用した場合に体液潤滑時の強度と液の浸透性の両方を満足する特性を有する塩感応性ポリマーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、アクリル酸と(メタ)アクリル酸の炭素数8～12のアルキルエステル及び(メタ)アクリル酸の炭素数1～4のアルキルエステルとを共重合し、更にアクリル酸の一部を中和すると、該ポリマーは通常の水道水には溶解するが1価のイオンより成る中性の無機塩を0.5重量%以上含む水には溶解せず、しかも上記2種類のアルキルエステルモノマーの組成比をコントロールすると不織布や紙等のバインダーとして用いた場合体液潤滑時の強度と液の浸透性の両方を満足するとの知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明は、(A)アクリル酸30～75重量%と、(B)一般式〔1〕：



(式中、Rは水素又はメチル基、R¹は炭素数が8～12のアルキル基)で表される一種以上のビニルモノマー5～30重量%と、(C)一般式〔2〕：



(式中、R²は水素又はメチル基、R²は炭素数が2～4のアルキル基)で表される一種以上のビニルモノマー20～40重量%から成る共重合体であり、且つ当該アクリル酸部分の中和率が50モル%以下であることを特徴とする水溶性で塩感応性のポリマーを提供する。

【0008】本発明で用いる成分(A)のアクリル酸の量は30～75重量% (以下、%と略称する)であり、特に好ましいのは40～65%である。つまり、(A)成分の含有量が75%を超えると体液潤滑時の強度が低下し、また、30%未満では水分散性が低下するからである。本発明で用いる成分(B)の一般式〔1〕で表される(メタ)アクリル酸エステルとしては、その2-エチルヘキシルエステル、ラウリルエステル等の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。その含有量は5～30%であり、特に好ましくは10～25%である。つま

(3)

特開平5-125123.

3

り、その量が30%を超えるとバインダーの撥水性が高くなり液の浸透性は低下するが、その量が5%未満では液の浸透性は良好であるが体液湿润時の強度が低下し、満足できるものは得られないからである。

【0009】本発明で用いる成分(B)の一般式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステルとしては、そのエチルエステル、イソプロピルエステル、n-ブチルエステル等の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。成分(B)の含有量は20~40%であり、特に好ましくは25~35%である。つまり、その含有量が40%を超えると液の浸透性が低下し、また、その含有量が20重量%未満では体液湿润時の強度が低下する傾向があるからである。

【0010】本発明では、モノマーの組成比を上述したように特定の範囲とし、かつ共重合体中のアクリル酸部分を一部中和してポリマーの水に対する溶解性を調節してやる必要がある。中和率が低すぎた場合水道水にも溶解せず又、50モル%よりも多く中和した場合は0.5%の塩を含む水に対しても溶解するので好ましくない。中和の方法は、特に限定されず重合後中和しても良いし、モノマーを中和させてから重合させても良い。

【0011】A成分の中和率は50モル%以下が好ましいが、特に好ましいのは40モル%以下、1~40モル%である。中和に利用されるアルカリとしては、NaOH、KOH、LiOH、Na₂CO₃、等の無機塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、トリメチルアミン、ホルモリン等のアミン類があげられるが、NaOH、KOH、エタノールアミン類あるいは、NaOH、KOHとエタノールアミン類との併用が好適である。

【0012】重合方法としては通常の溶液重合が好適であり、重合溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール、あるいはこれらの低級アルコールと水の混合溶媒、及びアセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトンあるいはこれらの低級ケトンと水の混合溶媒が用いられる。重合開始剤としては使用する溶媒に溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N-ジメチルイソブチルアミジン)等があげられ、その使用量はモノマーに対し0.01~5重量%である。重合温度は用いる重合溶媒により異なるが、40~90℃であり、重合時間は1~7時間である。

【0013】分子量は特に限定されるものではないが、造工した不織布の性能、造工時の作業性等から、重量平均分子量が1万~150万が好ましく、特に好ましいのは5万~80万である。

4

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、水道水に溶解するが1価のイオンにより成る中性の無機塩を0.5%以上含む水に対しては溶解しないポリマーを簡便に得ることが出来る。更にこのポリマーをバインダーとして用いた不織布や紙等は体液接触時は液の浸透性を満足した状態で十分な強度を示し、且つ水洗トイレ中ではバインダーが溶解することにより容易に分散する特徴を有する。

【0015】従って、本発明のポリマーは、水洗性の紙おむつや生理用品あるいは外科用包帯、濡れティッシュ等のバインダーやシートとして幅広く使用することが出来る。次に実施例により本発明を説明する。

【0016】

【実施例】

実施例1

攪拌機、還流冷却管及び窒素導入管を取り付けた500 mlの4つ口セパラブルフラスコに、アクリル酸55g、アクリル酸2-エチルヘキシル15g、アクリル酸ブチル30g、アセトン106g、及び蒸留水38gを入れ均一に溶解した後攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.88gを蒸留水5gに溶解した開始剤溶液を加え、70℃の湯浴で加温し重合反応を開始した。窒素を導入しながら70℃で6時間重合させた後、室温まで冷却し水酸化ナトリウムの48重量%水溶液7.65gと蒸留水380gを添加して中和した(中和率12モル%対アクリル酸；重量平均分子量30万)。得られた高分子溶液のケット水分計で測定した固形分は15.5%であった。

30 実施例2

モノマーとしてアクリル酸50g、アクリル酸2-エチルヘキシル25g、アクリル酸ブチル25gを、また中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液8.7gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率15モル%対アクリル酸；重量平均分子量27万)。固形分は15.7%であった。

【0017】実施例3

モノマーとしてアクリル酸65g、アクリル酸ラウリル10g、アクリル酸エチル25gを、又中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液10.5gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率14モル%対アクリル酸；重量平均分子量46万)。固形分は15.6%であった。

実施例4

モノマーとしてアクリル酸70g、メタクリル酸2-エチルヘキシル10g、メタクリル酸エチル20g、重合溶媒としてアセトン228gを用い、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gをアセトン5gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴中で実施例1と同操作で重合を行った。又中和剤として50%KOH水溶液を

(4)

特開平5-126123

5

6

10.9gと蒸留水300gを重合後添加した(中和率10モル%対アクリル酸;重量平均分子量55万)。固形分は15.4%であった。

実施例5

モノマーとしてアクリル酸40g、アクリル酸2-エチルヘキシル20g、アクリル酸ブチル40gを、又中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液11.6gを用いた以外は実施例1に準じて操作を行った(中和率25モル%対アクリル酸;重量平均分子量24万)。固形分は15.8%であった。

【0018】実施例6

モノマーとしてアクリル酸35g、アクリル酸2-エチルヘキシル25g、アクリル酸ブチル40gを、また中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液12.1gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率30モル%対アクリル酸;重量平均分子量19万)。固形分は15.7%であった。

実施例7

モノマーとしてアクリル酸65g、アクリル酸2-エチルヘキシル15g、アクリル酸ブチル20gを、又中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液5.2gを用いた以外は実施例1に準じて操作を行った(中和率7モル%対アクリル酸;重量平均分子量39万)。固形分は15.8%であった。

【0019】比較例1

モノマーとしてアクリル酸85g、アクリル酸2-エチルヘキシル10g、アクリル酸ブチル5g、中和剤として、48%水酸化ナトリウム水溶液3.94gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率4モル%対アクリル酸;重量平均分子量52万)。固形分は15.5%であった。

比較例2

モノマーとして、アクリル酸35g、アクリル酸2-エチルヘキシル65gを、溶媒としてメタノール140gを用い、アソビスイソプロピロニトリル0.69gをメタノール10gに溶解した開始剤溶液を加え、60°Cの湯浴中で実施例1に準じて重合を行った。固形分は37.8%であった。このポリマー溶液30gを取り、中和剤として、10%モノエタノールアミン水溶液6.7g、10%水酸化ナトリウム水溶液2.2g、水80gを添加した(中和率30モル%対アクリル酸;重量平均分子量1.4万)。

【0020】比較例3

モノマーとして、アクリル酸40g、アクリル酸2-エチルヘキシル40g、アクリル酸ブチル20gを、また中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液11.6gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率25モル%対アクリル酸;重量平均分子量18万)。固形分は15.8%であった。

比較例4

モノマーとして、アクリル酸50g、アクリル酸ブチル30g、スチレン20gを、中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液26.0gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率45モル%対アクリル酸;重量平均分子量25万)。固形分は、15.5%であった。

比較例5

モノマーとして、アクリル酸25g、アクリル酸2-エチルヘキシル30g、アクリル酸ブチル45gを、中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液16.0gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率55モル%対アクリル酸;重量平均分子量8万)。固形分は、16.0%であった。

比較例6

モノマーとして、アクリル酸65g、アクリル酸ブチル35gを、中和剤として48%水酸化ナトリウム水溶液4.5gを用いた以外は実施例1に準じて重合を行った(中和率6%対アクリル酸;重量平均分子量44万)。固形分は、16.0%であった。

【0021】<不織布の作製法>基材繊維として、レーヨンを使用し、カーディングによりウェブを形成した。当該ウェブにウォーターニードリング処理を施し、乾燥させ、秤量30g/m²のウェブを得た。その後上記ポリマーの1重量%水溶液をバインダーとしてスプレー法により基材繊維に対して3%塗布し、その後乾燥し、不織布とした。

<強度>不織布を5cm×15cmに切断して、試料を作り、この試料を下記人工尿の中に1分間浸漬した後取り出し含水率が150%になるように濾紙で水を切った。これを引っ張り強度試験機(東洋ボールライン(株)製、MODEL GAC-100)を用いチャック間隔10cm、引っ張り強度100mm/分の条件で強度測定を行った。

(人工尿) NaCl:1.0wt%、CaCl₂:0.1wt%、MgCl₂:0.07wt%、水:バランス

<液の浸透性>ティッシュペーパーの上に不織布を置きその上約15cmの高さからスポイトで人工尿を1滴滴下し、液が不織布を完全に通過するまでの時間を測定した。

○:2分以内 ×:3分以上

<水分散性>1000mlの蓋付き円筒容器に、水道水500mlを入れ、この溶液中に8cm×6cmの寸法の不織布を投入した。次にこの円筒容器をシェーカーにかけ、300回往復/分の振とう数で5分間振とうした後、不織布の水分散状態を評価した。

○:完全に分散 △:やや分散不良 ×:全く分散しない

測定結果をまとめて表-1に示す。

【0022】

表-1

(5)

特開平5-125123

	組成 (wt%)	屈曲強度 (g/10cm)	液の浸透性	水分散性
1	AAc/ZHHA/BA=55/15/30	390	○	○
2	AAc/ZHHA/BA=50/25/25	410	○	○
3	AAc/LA/EA=65/10/25	370	○	○
4	AAc/ZHMA/EMA=70/10/20	340	○	○
5	AAc/ZHHA/BA=40/20/40	350	○	○
6	AAc/ZHHA/BA=35/25/40	330	○	○
7	AAc/ZHHA/BA=65/15/20	350	○	○
1*	AAc/ZHHA/BA=85/10/5	180	○	○
2*	AAc/ZHHA=35/65	380	×	△
3*	AAc/ZHHA/BA=40/40/20	400	×	△
4*	AAc/BA/St=50/30/20	320	×	○
5*	AAc/ZHHA/BA=25/30/45	280	×	△
6*	AAc/BA=65/35	190	○	○

【0023】 AAc : アクリル酸 2HHA : アクリル酸 2-エチルヘキシル
 BA : アクリル酸ブチル LA : アクリル酸ラウリル EA :
 アクリル酸エチル

ZHMA : メタクリル酸 2-エチルヘキシル EMA : メタ
 クリル酸エチル

* は比較例である。

20